

***IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE***

Applicant: Maki HOSHINO  
Title: METHOD OF REDUCING CARBON MONOXIDE  
CONCENTRATION  
Appl. No.: Unassigned  
Filing Date: 02/05/2004  
Examiner: Unassigned  
Art Unit: Unassigned

**CLAIM FOR CONVENTION PRIORITY**

Commissioner for Patents  
PO Box 1450  
Alexandria, Virginia 22313-1450

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application filed in the following foreign country is hereby requested, and the right of priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed.

In support of this claim, filed herewith is a certified copy of said original foreign application:

- JAPAN Patent Application No. 2003-032798 filed 02/10/2003.

Respectfully submitted,

Date February 5, 2004

By 

FOLEY & LARDNER  
Customer Number: 22428  
Telephone: (202) 672-5414  
Facsimile: (202) 672-5399

Richard L. Schwaab  
Attorney for Applicant  
Registration No. 25,479



日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

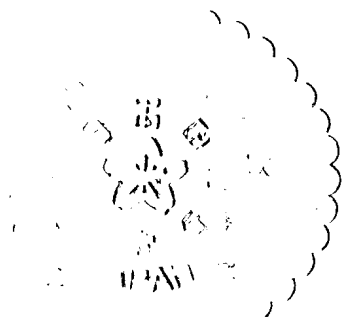
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 3 年    2 月 1 0 日  
Date of Application:

出 願 番 号                      特 願 2 0 0 3 - 0 3 2 7 9 8  
Application Number:  
[ST. 10/C] :                      [ J P 2 0 0 3 - 0 3 2 7 9 8 ]

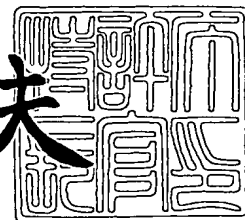
出      願      人                      日 産 自 動 車 株 式 有 限 公 司  
Applicant(s):



2 0 0 3 年 1 1 月    5 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 NM02-02245

【提出日】 平成15年 2月10日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 B01J 23/70

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産自動車株式会  
社内

【氏名】 星野 真樹

【特許出願人】

【識別番号】 000003997

【氏名又は名称】 日産自動車株式会社

【代理人】

【識別番号】 100072349

【弁理士】

【氏名又は名称】 八田 幹雄

【電話番号】 03-3230-4766

【選任した代理人】

【識別番号】 100102912

【弁理士】

【氏名又は名称】 野上 敦

【選任した代理人】

【識別番号】 100110995

【弁理士】

【氏名又は名称】 奈良 泰男

【選任した代理人】

【識別番号】 100111464

【弁理士】

【氏名又は名称】 齋藤 悦子

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100114649

【弁理士】

【氏名又は名称】 宇谷 勝幸

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100124615

【弁理士】

【氏名又は名称】 藤井 敏史

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001719

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 一酸化炭素濃度低減方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 水素、一酸化炭素および酸素を含む混合ガスの一酸化炭素濃度低減方法であって、  
遷移金属元素を有し、一酸化炭素吸着量を  $0.1 \sim 3 \text{ mL} / \text{cat} \cdot \text{g}$  に調整した一酸化炭素濃度低減触媒を配置した一酸化炭素除去装置に、  
空間速度 (SV) :  $15000 \sim 300000 \text{ h}^{-1}$ 、温度 :  $100 \sim 300^\circ\text{C}$  で該混合ガスを供給することを特徴とする、一酸化炭素濃度低減方法。

【請求項 2】 前記混合ガスにおける一酸化炭素濃度が  $0.1 \sim 2 \text{ vol} \%$ 、酸素濃度が一酸化炭素濃度に対して  $0.5 \sim 1.5$  モル倍であることを特徴とする、請求項 1 に記載の一酸化炭素濃度低減方法。

【請求項 3】 前記一酸化炭素濃度低減触媒が、第一成分の遷移金属元素として、Fe、Co、Ni、Cu および Mn からなる群から選択される一または二以上の元素を含有し、かつ、第二成分を含有し、該第二成分の含有量が、該第一成分の含有量に対して  $0.05 \sim 0.2$  モル倍であることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の一酸化炭素濃度低減方法。

【請求項 4】 前記第二成分が、貴金属元素であることを特徴とする、請求項 3 に記載の一酸化炭素濃度低減方法。

【請求項 5】 前記貴金属元素が、Pt、Ru および Rh からなる群から選択される一または二以上の元素であることを特徴とする、請求項 4 に記載の一酸化炭素濃度低減方法。

【請求項 6】 前記第二成分が、希土類元素であることを特徴とする、請求項 3 に記載の一酸化炭素濃度低減方法。

【請求項 7】 前記希土類元素が、La、Nd、Ce、Pr からなる群から選択される一または二以上の元素であることを特徴とする、請求項 6 に記載の一酸化炭素濃度低減方法。

【請求項 8】 前記一酸化炭素濃度低減触媒がモノリス触媒であって、前記第二成分の含有量が、モノリス触媒 1 リットルあたり  $2 \text{ g}$  以下であることを特徴

とする請求項 3～7 のいずれか 1 項に記載の一酸化炭素濃度低減方法。

【請求項 9】 前記混合ガスが、炭化水素を含有する燃料を改質して得た改質ガスであることを特徴とする、請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載の一酸化炭素濃度低減方法。

【請求項 10】 前記混合ガスが、内燃機関の排気ガスを含むことを特徴とする、請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載の一酸化炭素濃度低減方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、一酸化炭素濃度低減方法に関し、詳しくは、水素、一酸化炭素および酸化剤である酸素を含む混合ガスにおいて、一酸化炭素濃度を低減させるための一酸化炭素濃度低減方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

固体高分子燃料電池は比較的低温でも高電流密度が得られるため、自動車等移動電源として期待されている。固体高分子燃料電池の水素源としては、純水素を利用するシステムが主に検討されている。純水素を利用すると、固体高分子燃料電池における一酸化炭素による影響を考慮する必要がなく、シンプルなシステムが得られるのが特徴である。

【0003】

一方、一般的に入手可能で取り扱いが容易な炭化水素やアルコール類を源燃料とするシステムも検討されている。炭化水素やアルコール類を改質して得られる改質ガスには、水素を主成分として二酸化炭素、水蒸気および一酸化炭素が含まれている。このような改質ガスを水素源として用いる場合の問題点は、固体高分子燃料電池の電極触媒である白金上への一酸化炭素吸着に伴う出力低下である。

【0004】

このような一酸化炭素吸着による問題点を解決するには、改質ガス中の一酸化炭素濃度を低減させる技術が必要であり、吸着精製、水素選択透過膜等が検討されている。しかしながら、これらの方法は十分な大きさを確保できるプラント等

では効果を発揮するが、搭載体積が制限される自動車等移動用電源として考えた場合には、燃料電池システムの小型化が必須となり、適した方法とはいえない。

#### 【0005】

これに対し、触媒の存在下に微量の酸化剤を導入して一酸化炭素を酸化除去する一酸化炭素選択酸化方法が提案されている。触媒としては、Pt, Ru等の貴金属を担体に担持した触媒である。一酸化炭素を酸化除去するためには、一酸化炭素1モルに対して化学量論的に酸素0.5モルが必要であり、実際には化学量論的に必要な酸素量よりも少し過剰の酸素を導入し、所定の濃度まで酸化除去している。

#### 【0006】

しかしながら、一酸化炭素を酸化除去する方法は、一酸化炭素の酸化反応を利用するため発熱を伴い、該発熱によって触媒温度が上昇する。この温度上昇によって好ましくない反応、例えば逆シフト反応( $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ )が進行し、一酸化炭素濃度が増加する場合がある。各温度における一酸化炭素濃度は、逆シフト反応( $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ )とシフト反応( $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ )との平衡によって決定されるからである。なお、より温度が高い領域ではメタネーション反応( $\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ )が進行し、この反応によると一酸化炭素濃度は低減できるものの燃料電池の燃料となる水素が消費されてしまう。

#### 【0007】

したがって、このような燃料改質ガスに含まれる一酸化炭素を酸化除去する方法として、触媒の存在下一酸化炭素を選択的に酸化除去する方法が提案されている。特に、自動車等移動用電源として期待されている固体高分子型燃料電池システムにおいては、燃料を改質して得た水素を主成分とする改質ガスから一酸化炭素濃度をppmオーダーまで低減することが求められている。また、内燃機関の排気ガス中に含まれる一酸化炭素も排気ガス規制の強化に伴い、極力低減することが望まれている。このような一酸化炭素濃度低減方法に用いる触媒としては、多量の水素が存在する中で、より少ない酸素導入量で一酸化炭素を選択的に酸化除去できる触媒が好ましい。

## 【0008】

一酸化炭素選択酸化反応を促進する触媒としては種々のものが知られており、例えば、貴金属元素および遷移金属元素とのPtまたはRuの合金を担持した触媒が開示されている（特許文献1参照）。この従来技術では、ある特定の格子面間隔を有する基材（例えば、モルデナイト、A型ゼオライト）に上記合金を担持することで、一酸化炭素選択酸化触媒としての性能向上を図っている。

## 【0009】

## 【特許文献1】

特開 2001-224965号公報

## 【0010】

## 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上述したような一酸化炭素選択酸化触媒を用いる場合であっても、車載用一酸化炭素濃度低減装置を考えると一酸化炭素濃度を選択的に低減する性能が不十分な場合があり、特に高温領域における副反応の効率的な抑制が困難であった。また、貴金属を主成分として用いているためにコストが高かった。

## 【0011】

ところで、一般に車載用一酸化炭素濃度低減装置を考えた場合には、触媒体積に対して処理しなければならないガス流量は多く、空間速度（SV）＝10000 h<sup>-1</sup>以上が好ましく、より好ましくはSV＝30000 h<sup>-1</sup>以上が求められる。このような高SV条件下では、活性が十分に得られない場合があり、高SV条件でも一酸化炭素濃度を低減可能な、触媒および一酸化炭素濃度低減方法が求められている。また、一酸化炭素を酸化除去するためには、1モルの一酸化炭素に対して0.5モルの酸素が化学量論的に必要であるが、実際には0.5モルより多くの酸素を必要としている。過剰に加えた酸素は、混合ガス中の水素と反応することになり、効率低下につながる。したがって、より少ない酸素導入量で一酸化炭素濃度を低減できる触媒が望ましい。

## 【0012】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者は、一酸化炭素濃度の低減方法について検討を行ったところ、一酸化



炭素濃度低減触媒の主成分として遷移金属元素を用い、さらに該触媒への一酸化炭素吸着量を  $0.1 \sim 3 \text{ mL} / \text{cat} \cdot \text{g}$  に調整することにより、低コストで、高SV、高温条件下においても選択性に優れる一酸化炭素濃度低減触媒が得られることを見出し、本発明を完成させた。

#### 【0013】

すなわち本発明は、水素、一酸化炭素および酸素を含む混合ガスの一酸化炭素濃度を、車載可能な条件で低減する方法を提供することを目的とする。具体的には、高SV、高温条件下で、一酸化炭素濃度を低減する一酸化炭素濃度低減方法を提供することを目的とする。

#### 【0014】

##### 【発明の効果】

本発明の一酸化炭素濃度低減方法によれば、触媒への一酸化炭素吸着量を  $0.1 \sim 3 \text{ mL} / \text{cat} \cdot \text{g}$  に調節することにより、高SV、高温条件下においても一酸化炭素の効率的な酸化除去が可能である。

#### 【0015】

また、本発明で使用する触媒は、担持する成分の担持量を調整することで容易に一酸化炭素吸着量を変化させて調整することができ、製造が容易である。さらに、本発明で使用する触媒は貴金属の使用が必須ではないため低コストである。

#### 【0016】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について説明する。

#### 【0017】

図1は本発明の一酸化炭素濃度低減方法を適用した固体高分子燃料電池システムの概略構成を示すブロック図である。例えば、ガソリンを燃料とする固体高分子燃料電池システムは、図1に示すようにガソリンをオートサーマル改質し、水素を含む改質ガスを生成する改質器、改質ガスに含まれる一酸化炭素を水性ガスシフト反応により低減するシフト反応器、一酸化炭素濃度を低減する一酸化炭素濃度低減触媒および酸化剤である酸素を含むガスを導入・混合する手段を備えた一酸化炭素除去器、並びに固体高分子型燃料電池で構成されている。

**【0018】**

上記改質器は、ガソリン改質触媒（例えばRh系触媒）を収納した改質反応部を備えており、空気、水、ガソリンの供給を受け、改質反応部のガソリン改質触媒によるオートサーマル反応を進行させて水素を含む改質ガスを生成してシフト反応器に送り出す。上記反応は、一般に350～850℃で行われる。

**【0019】**

シフト反応器は、シフト触媒（例えばPt系、Cu—ZnO系触媒）を収納した水性ガスシフト反応部を備え、改質器出口のガスを受けて、水性ガスシフト反応を進行させて一酸化炭素濃度を低減し、水素濃度を高めた改質ガスを生成して一酸化炭素除去装置に送り出す。上記反応は、一般に150～400℃で行われる。

**【0020】**

また、一酸化炭素除去器は、一酸化炭素濃度低減触媒（例えば、Pt系、Ru系触媒）を収納した一酸化炭素濃度低減部を備え、改質ガスに酸化剤である酸素を含むガスを導入・混合し、改質ガス中の一酸化炭素を酸化して二酸化炭素に変換し、燃料電池へ水素リッチな改質ガスを送り出す。

**【0021】**

さらに、固体高分子燃料電池は、水素イオンを選択的に透過する固体高分子電解質膜をアノードとカソードとで挟持して構成され、アノードとカソードの供給される燃料ガスの電気化学反応により起電力が生じ、発電される。ここでもし、アノードに供給される改質ガスに一酸化炭素が所定の濃度以上含まれているならば、アノードを構成する電極触媒が被毒され、十分な性能を発揮できなくなる。固体高分子燃料電池は、通常80～100℃で作動させるので、一般的には、一酸化炭素濃度が100ppmを超えると性能に著しい影響が出てくる。

**【0022】**

シフト反応部の温度は、一般的に200～400℃であるため、シフト反応器出口のガス温度は150～350℃になると予想される。したがって、一酸化炭素除去装置入口ガスの温度は、100～300℃になると予想される。

**【0023】**

改質ガス中の一酸化炭素濃度は、シフト触媒の量が十分に備えられているのであれば、出口ガス温度における平衡濃度となる。シフト触媒の量が充分でない場合には、出口温度における平衡濃度に至らず、平衡濃度より高い濃度となる。シフト反応における平衡濃度は温度が低いほど低いが、温度が200℃以下になると著しく反応速度が低下するため、通常200℃を限度として操作される。上記改質ガス温度範囲で予想される一酸化炭素濃度は、およそ0.2～2%である。

#### 【0024】

また、上記の固体高分子燃料電池システムにおいては、触媒体積に対して処理すべきガス流量は多く、空間速度（SV）にして好ましくは $SV = 10000 \text{ h}^{-1}$ 以上、より好ましくは $SV = 30000 \text{ h}^{-1}$ 以上が求められる。

#### 【0025】

したがって、本発明は、水素、一酸化炭素および酸素を含む混合ガスの一酸化炭素濃度低減方法であって、遷移金属元素を有し、一酸化炭素吸着量を $0.1 \sim 3 \text{ mL/cat} \cdot \text{g}$ に調整した一酸化炭素濃度低減触媒を配置した一酸化炭素除去装置に、空間速度（SV）： $15000 \sim 300000 \text{ h}^{-1}$ 、温度： $100 \sim 300^\circ\text{C}$ で該混合ガスを供給することを特徴とする、一酸化炭素濃度低減方法である。

#### 【0026】

一般に、白金等の貴金属を触媒の主成分として用いた場合、その一酸化炭素吸着力の強さから、一酸化炭素の酸化除去は高温で行う必要がある。高温での処理では逆シフト反応やメタネーション反応の副反応が進行し、一酸化炭素の低減率が低下したり水素の消費を招くおそれがある。これを回避するために酸化除去を比較的低温で行うことも考えられるが、低温では貴金属に対する一酸化炭素の吸着量が増加するため、一酸化炭素が十分に除去されないという問題がある。これでは、温度を低温に維持することにより逆シフト反応やメタネーション反応などの副反応を抑制できても、一酸化炭素の二酸化炭素への転化が十分に進行しないため、一酸化炭素濃度の効率的な低減が図れない。

#### 【0027】

また、一酸化炭素を酸化除去するにあたり、ある程度以上の一酸化炭素が金属

上に吸着することが必要であるが、貴金属元素を主成分として用いると、過剰の一酸化炭素が吸着することで酸化反応に必要な活性酸素を供給できるサイトが減少するため、酸化反応が進行しにくくなる。

#### 【0028】

したがって、一酸化炭素酸化能を有するが、一酸化炭素の吸着力は比較的弱い、遷移金属を、貴金属元素の代わりに触媒の主成分として用いると、比較的低い温度においても一酸化炭素の吸着量はそれほど多くないことから、低温においても効率的な酸化除去が可能となり、かつ、活性酸素を供給できるサイトが減少せず、活性酸素の供給も充分確保できることから、一酸化炭素の吸着および酸化のバランスが良好に保たれることとなる。

#### 【0029】

また、酸化反応は発熱反応であるから、触媒の一酸化炭素吸着量を調整すれば触媒が活性を示す温度を変化させることができ、一酸化炭素除去装置の動作温度をシステムに合わせて変更することが可能となる。本発明は、一酸化炭素吸着量を調整した一酸化炭素濃度低減触媒を一酸化炭素除去装置に配置することで、車載時の条件である高SV、高温条件下においても一酸化炭素の効率的な酸化除去が可能な一酸化炭素濃度低減方法である。シフト反応器出口の改質ガス温度および一酸化炭素濃度によって一酸化炭素吸着量の異なる触媒を配置すると、システム構成や燃料の種類および燃料改質性能に伴い変動するシフト反応器出口の改質ガス温度および一酸化炭素濃度に応じて触媒を選定できるため、より効率的に一酸化炭素を酸化除去できる。

#### 【0030】

以下、本発明を詳細に説明する。

#### 【0031】

本発明の一酸化炭素濃度低減方法は、一酸化炭素濃度低減触媒を一酸化炭素除去装置に配置するものであるが、該触媒としては、上記のような理由から、遷移金属元素を有し、一酸化炭素吸着量を  $0.1 \sim 3 \text{ mL} / \text{cat} \cdot \text{g}$  に調整した触媒が好ましく用いられる。 $0.1 \text{ mL} / \text{cat} \cdot \text{g}$  未満では一酸化炭素の酸化能が充分ではなく、 $3 \text{ mL} / \text{cat} \cdot \text{g}$  超では高温における副反応が十分に抑制で

きないためである。なお、本発明において、一酸化炭素吸着量の測定は、後記実施例に記載の方法により測定するものとする。

#### 【0032】

本発明で使用する一酸化炭素選択酸化触媒の遷移金属元素（本明細書中、「第一成分」とも称する。）としては、特に制限されることなく使用することができる。しかし中でも、鉄、コバルト、ニッケル、銅及びマンガンから選ばれる少なくとも1種類の元素が、コストおよび一酸化炭素酸化能の点で好ましい。

#### 【0033】

上記第一成分を担持させる担体としては、耐火性無機酸化物担体であればどのようなものでもよいが、アルミナ、チタニア、シリカ、ジルコニアからなる群から選択される少なくとも1種類を使用することが好ましい。これらは、触媒担体成分として広く利用されており、原料の入手、担体の製造方法や取り扱いが容易であり、BET比表面積の選択も容易だからである。本発明においては、特にアルミナからなるものが触媒活性の点から好ましく用いられる。

#### 【0034】

本発明において、該担体に担持させる遷移金属元素は、一酸化炭素酸化能のある元素である。

#### 【0035】

これら元素の担体への担持は、これらの元素を含有する触媒調製溶液を用いて、含浸法、共沈法、競争吸着法など各種公知技術を用いることができる。処理条件は各種方法に応じて適宜選択することができ、通常は、20～90℃で1分から10時間、担体と該触媒調製液とを接触させる。例えば、上記金属を含む化合物を溶解または分散した触媒調製溶液を用い、該担体に含浸させ、これを乾燥および焼成して焼成物を得てもよい。このような溶液としては水のほか、アルコール類、エーテル類、カルボン酸類等、上記元素を含む化合物が溶解できる溶媒を広く使用することができる。

#### 【0036】

その後、該担体を乾燥するが、乾燥方法としては、例えば自然乾燥、蒸発乾固法、ロータリーエバポレーター、噴霧乾燥機、ドラムドライヤーによる乾燥など

を用いることができる。これらの手段を施した後、焼成温度は200～1000℃で、焼成時間は30～480分で充分である。

#### 【0037】

本発明で使用する触媒は、該担体に、さらに貴金属元素である白金、ルテニウムもしくはロジウム、または希土類元素であるランタン、ネオジウム、セリウムもしくはプラセオジウムから選ばれる少なくとも1種類の元素（本明細書中、「第二成分」とも称する。）を担持させたものであってもよい。これらの添加によって一酸化炭素吸着量の調整が容易になるからである。さらに、第二成分として貴金属元素を用いる場合には、低温側での一酸化炭素濃度低減活性を向上させることができ、より広い温度範囲で一酸化炭素濃度を低減することができるため好ましい。また、第二成分として希土類元素を用いる場合には、より少ない酸素導入量で一酸化炭素濃度を低減することができるため好ましい。

#### 【0038】

これら第二成分の担持量は、特に制限されないが、担持量により一酸化炭素吸着量を変えることができることから、所望の一酸化炭素吸着量が得られる担持量にすることが望ましく、例えば、第一成分の0.05～0.2モル倍であることが好ましい。これによって、一酸化炭素吸着量を0.1～3 mL/cat・gの範囲で調整することができるためである。なお、上記第一および第二成分の担持量は、触媒中の金属量換算で算出したものである。

#### 【0039】

また、これら第二成分は、上記第一成分の担持と同時に、別個に担持させてもよい。別個に第二成分を担持させるには、第一成分を担持させた担体を、第二成分を含有する化合物を溶解しまたは分散させた溶媒中で含浸させ、その後に焼成すればよい。なお、含浸法のほか、共沈法、競争吸着法など各種公知技術を用いることができる。

#### 【0040】

本発明では、一酸化炭素吸着量を0.1～3 mL/cat・gに調整した触媒を使用するが、該触媒は、具体的には下記の方法によって製造することができる。すなわち、担体に、鉄、コバルト、ニッケル、銅及びマンガンから選ばれる少

なくとも 1 種類の遷移金属元素を第一成分として、また、貴金属元素である白金、ルテニウムもしくはロジウム、または希土類元素であるランタン、ネオジウム、セリウムもしくはプラセオジウムから選ばれる少なくとも 1 種類の元素を第二成分として担持させ、焼成させる触媒の調製方法において、好ましくは温度 500～800℃で焼成して得ることができる。ここで、第二成分として 2 種類以上の元素を担持させる場合には、該第二成分は貴金属元素および希土類元素の双方を含んでいてもよい。

#### 【0041】

上記第一及び第二成分の原料として使用する塩としては、硝酸塩、酢酸塩、炭酸塩等、水およびエタノール等に溶解可能な塩が好ましい。

#### 【0042】

なお、一酸化炭素吸着量を 0.1～3 mL/cat・g に調整した触媒の調製方法は、上記の方法に限るものではない。例えば、上記成分に加えて、硫酸、塩酸、硝酸などの無機酸、クエン酸、シュウ酸、酒石酸などの有機酸、アルカリ金属、アルカリ土類金属などの他の金属を添加してもよい。

#### 【0043】

焼成温度および時間により第一および第二成分等の金属成分の粒径を調整する際には、焼成温度を 300～1000℃、0.1～24 時間に設定することにより、担持成分の粒径を調整することができる。一般的には、高温で長時間焼成するほど、粒径は増大する。

#### 【0044】

本発明によれば、使用する一酸化炭素濃度低減触媒の一酸化炭素吸着量が少なくなると、該触媒がより高温において一酸化炭素濃度低減活性を示すことが判明した。したがって、本発明によれば、高温においても効率よく一酸化炭素濃度を低減できることから、例えば固体燃料電池システムにおいて、シフト反応器から排出された改質ガスを反応ガスとして用いる場合にも、該改質ガスを冷却する操作または装置等の必要がなく有利である。

#### 【0045】

本発明に使用する触媒が粉状、顆粒状などの不定形である場合には、これをそ

のまま触媒組成物として使用してもよいが、本発明では、触媒組成物をハニカムモノリスに担持させてモノリス触媒として使用することが好ましい。ハニカムモノリスを使用すると、改質装置の触媒充填部への触媒の充填が容易であり、かつハニカム構造によって原料ガスや改質ガスの通気性が確保できるからである。また、原料ガスを供給した際に、該触媒を熱や焼成から防ぐことができ、触媒寿命および触媒活性を向上させることができる。

#### 【0046】

ハニカムモノリスを構成する素材としては、セラハニカム（セラミックス、400セル～3000セル、直径35mm $\phi$ ）、メタルフォーム（Ni-Cr、20 pores/inch～50 pores/inch、直径100mm $\phi$ ）および／またはセラフォーム（セラミックス、9 pores/inch～30 pores/inch、直径75mm $\phi$ ）等があり、いずれを使用してもよい。セラハニカム、メタルフォーム、セラフォームは圧力損失に優れコーティング技術が容易であり好ましい。なお、通気性や触媒活性を確保するために、セル幅0.01～10mm、1リットルあたりのセル数100～10000であることが好ましい。

#### 【0047】

ハニカムモノリスへの触媒の担持は、例えば、ハニカムモノリスに、チタン、ジルコニウム、バナジウム、アルミニウム、セリウム等の、触媒の担体となり得る元素を含浸等により付着させ、該ハニカムモノリスを焼成し、その後に、該焼成物に白金、ロジウム、パラジウムおよびルテニウムから選ばれる少なくとも1種の元素を担持させて製造することができる。また、予め触媒を調製し、これを1～10倍の水で攪拌及び粉碎して触媒スラリーを調製し、該触媒スラリーをハニカムモノリスに塗布し、該ハニカムモノリスを乾燥および焼成して製造することができる。

#### 【0048】

本発明では、モノリス触媒中の前記第二成分量は、該モノリス触媒1リットルあたり2g以下であることが好ましい。2g以下であれば、一酸化炭素濃度低減性能を低下させることなく、かつ、第二成分として貴金属元素を用いた場合であっても、低コストで触媒上への一酸化炭素吸着量を低減させることができるから



である。

#### 【0049】

本発明は、水素、一酸化炭素および酸素を含む混合ガスの一酸化炭素濃度低減方法である。ここで、該水素、一酸化炭素および酸素を含む混合ガスとしては、これらの成分が含有されていれば本発明が適用できるため特に制限されることはないが、例えば、炭化水素を含有する燃料を改質して得た改質ガスを用いることにより、自動車等移動用電源として期待されている固体高分子型燃料電池システム中の一酸化炭素除去器に本発明を適用できるため好ましい。また、上記混合ガスとして、内燃機関の排気ガスを用いた場合にも、排気ガス規制の強化に伴い求められている一酸化炭素濃度低減方法を提供することができる。

#### 【0050】

##### 【実施例】

以下に、本発明に使用される一酸化炭素吸着量を調整した触媒の調製方法を説明する。しかし、本発明の触媒は以下に限定されるものではない。

#### 【0051】

##### 比較例 1

硝酸鉄（III）九水和物を溶解した触媒調製溶液を用い、Fe をアルミナに含浸した。Fe は、得られる触媒粉に対して 5 質量%（金属換算）となるように含浸した。150℃で 4 時間乾燥後、500℃で 1 時間焼成を行い、5% Fe 担持アルミナ触媒粉を得た。

#### 【0052】

次に、上記 Fe 担持アルミナ粉、アルミナゾル、水を磁性ボールミルポットに入れ、2 時間混合・粉砕してスラリー化した。該スラリーをハニカムに塗布、130℃で通風乾燥、400℃で 1 時間焼成し、触媒 1 を得た。なお触媒 1 は、200 g/L になるように塗布した。

#### 【0053】

##### 比較例 2

酢酸コバルト（II）四水和物を溶解した触媒調製溶液を用い、Co をアルミナに含浸した。Co は、得られる触媒粉に対して 5 質量%（金属換算）となるよ

うに含浸した。1 5 0℃で4時間乾燥後、5 0 0℃で1時間焼成を行い、5 % C  
o 担持アルミナ触媒粉を得た。

#### 【0 0 5 4】

次に、上記C o 担持アルミナ粉、アルミナゾル、水を磁性ボールミルポットに入れ、2時間混合・粉碎してスラリー化した。該スラリーをハニカムに塗布、1  
3 0℃で通風乾燥、4 0 0℃で1時間焼成し、触媒2を得た。なお触媒2は、2  
0 0 g / L になるように塗布した。

#### 【0 0 5 5】

##### 比較例 3

硝酸ニッケル ( I I ) 六水和物を溶解した触媒調製溶液を用い、N i をアルミ  
ナに含浸した。N i は、得られる触媒粉に対して5 質量% ( 金属換算) となるよ  
うに含浸した。1 5 0℃で4時間乾燥後、5 0 0℃で1時間焼成を行い、5 % N  
i 担持アルミナ触媒粉を得た。

#### 【0 0 5 6】

次に、上記N i 担持アルミナ粉、アルミナゾル、水を磁性ボールミルポットに  
入れ、2時間混合・粉碎してスラリー化した。該スラリーをハニカムに塗布、1  
3 0℃で通風乾燥、4 0 0℃で1時間焼成し、触媒3を得た。なお触媒3は、2  
0 0 g / L になるように塗布した。

#### 【0 0 5 7】

##### 比較例 4

硝酸マンガン ( I I ) 六水和物を溶解した触媒調製溶液を用い、M n をアルミ  
ナに含浸した。M n は、得られる触媒粉に対して5 質量% ( 金属換算) となるよ  
うに含浸した。1 5 0℃で4時間乾燥後、5 0 0℃で1時間焼成を行い、5 % M  
n 担持アルミナ触媒粉を得た。

#### 【0 0 5 8】

次に、上記M n 担持アルミナ粉、アルミナゾル、水を磁性ボールミルポットに  
入れ、2時間混合・粉碎してスラリー化した。該スラリーをハニカムに塗布、1  
3 0℃で通風乾燥、4 0 0℃で1時間焼成し、触媒4を得た。なお触媒4は、2  
0 0 g / L になるように塗布した。

## 【0059】

## 比較例 5

硝酸銅 (I I) 六水和物を溶解した触媒調製溶液を用い、Cu をアルミナに含浸した。Cu は、得られる触媒粉に対して 5 質量% (金属換算) となるように含浸した。150℃で 4 時間乾燥後、500℃で 1 時間焼成を行い、5% Cu 担持アルミナ触媒粉を得た。

## 【0060】

次に、上記 Cu 担持アルミナ粉、アルミナゾル、水を磁性ボールミルポットに入れ、2 時間混合・粉砕してスラリー化した。該スラリーをハニカムに塗布、130℃で通風乾燥、400℃で 1 時間焼成し、触媒 5 を得た。なお触媒 5 は、200 g/L になるように塗布した。

## 【0061】

## 実施例 1

硝酸鉄 (I I I) 九水和物をジニトロジアミン白金溶液 (8.5 質量%) に加え溶解した触媒調製溶液を用い、Fe および Pt をアルミナに含浸した。Fe および Pt は、得られる触媒粉に対してそれぞれ 5 質量% (金属換算) および 1 質量% (金属換算) となるように含浸した。150℃で 4 時間乾燥後、500℃で 1 時間焼成を行い、5% Fe - 1% Pt 担持アルミナ触媒粉を得た。

## 【0062】

次に、上記 Fe - Pt 担持アルミナ粉、アルミナゾル、水を磁性ボールミルポットに入れ、2 時間混合・粉砕してスラリー化した。該スラリーをハニカムに塗布、130℃で通風乾燥、400℃で 1 時間焼成し、触媒 6 を得た。なお触媒 6 は、200 g/L になるように塗布した。

## 【0063】

## 実施例 2

酢酸コバルト (I I) 四水和物をジニトロジアミン白金溶液 (8.5 質量%) に加え溶解した触媒調製溶液を用い、Co および Pt をアルミナに含浸した。Co および Pt は、得られる触媒粉に対してそれぞれ 5 質量% (金属換算) および 1 質量% (金属換算) となるように含浸した。150℃で 4 時間乾燥後、500

℃で1時間焼成を行い、5%Co-1%Pt担持アルミナ触媒粉を得た。

#### 【0064】

次に、上記Co-Pt担持アルミナ粉、アルミナゾル、水を磁性ボールミルポットに入れ、2時間混合・粉碎してスラリー化した。該スラリーをハニカムに塗布、130℃で通風乾燥、400℃で1時間焼成し、触媒7を得た。なお触媒7は、200/Lになるように塗布した。

#### 【0065】

##### 実施例3

硝酸ニッケル(II)六水和物をジニトロジアミン白金溶液(8.5質量%)に加え溶解した触媒調製溶液を用い、NiおよびPtをアルミナに含浸した。NiおよびPtは、得られる触媒粉に対してそれぞれ5質量%(金属換算)および1質量%(金属換算)となるように含浸した。150℃で4時間乾燥後、500℃で1時間焼成を行い、5%Ni-1%Pt担持アルミナ触媒粉を得た。

#### 【0066】

次に、上記Ni-Pt担持アルミナ粉、アルミナゾル、水を磁性ボールミルポットに入れ、2時間混合・粉碎してスラリー化した。該スラリーをハニカムに塗布、130℃で通風乾燥、400℃で1時間焼成し、触媒8を得た。なお触媒8は、200g/Lになるように塗布した。

#### 【0067】

##### 実施例4

硝酸マンガン(II)六水和物をジニトロジアミン白金溶液(8.5質量%)に加え溶解した触媒調製溶液を用い、MnおよびPtをアルミナに含浸した。MnおよびPtは、得られる触媒粉に対してそれぞれ5質量%(金属換算)および1質量%(金属換算)となるように含浸した。150℃で4時間乾燥後、500℃で1時間焼成を行い、5%Mn-1%Pt担持アルミナ触媒粉を得た。

#### 【0068】

次に、上記Mn-Pt担持アルミナ粉、アルミナゾル、水を磁性ボールミルポットに入れ、2時間混合・粉碎してスラリー化した。該スラリーをハニカムに塗布、130℃で通風乾燥、400℃で1時間焼成し、触媒9を得た。なお触媒9

は、200 g/Lになるように塗布した。

#### 【0069】

##### 実施例 5

硝酸銅 (I I) 六水和物をジニトロジアミン白金溶液 (8.5 質量%) に加え溶解した触媒調製溶液を用い、Cu および Pt をアルミナに含浸した。Cu および Pt は、得られる触媒粉に対してそれぞれ 5 質量% (金属換算) および 1 質量% (金属換算) となるように含浸した。150℃で4時間乾燥後、500℃で1時間焼成を行い、5% Cu - 1% Pt 担持アルミナ触媒粉を得た。

#### 【0070】

次に、上記 Cu - Pt 担持アルミナ粉、アルミナゾル、水を磁性ボールミルポットに入れ、2時間混合・粉砕してスラリー化した。該スラリーをハニカムに塗布、130℃で通風乾燥、400℃で1時間焼成し、触媒 10 を得た。なお触媒 10 は、200 g/Lになるように塗布した。

#### 【0071】

##### 実施例 6

ジニトロジアミン白金溶液 (8.5 質量%) を硝酸ロジウム溶液 (13.8 質量%) にした以外は、実施例 1 と同様に Fe および Rh をアルミナに含浸した。Fe および Rh は、得られる触媒粉に対してそれぞれ 5 質量% (金属換算) および 1 質量% (金属換算) となるように含浸した。150℃で4時間乾燥後、500℃で1時間焼成を行い、5% Fe - 1% Rh 担持アルミナ触媒粉を得た。次に、上記 Fe - Rh 担持アルミナ粉、アルミナゾル、水を磁性ボールミルポットに入れ、2時間混合・粉砕してスラリー化した。該スラリーをハニカムに塗布、130℃で通風乾燥、400℃で1時間焼成し、触媒 11 を得た。なお触媒 11 は、200 g/Lになるように塗布した。

#### 【0072】

##### 実施例 7

ジニトロジアミン白金溶液 (8.5 質量%) を硝酸ロジウム溶液 (13.8 質量%) にした以外は、実施例 2 と同様に Co および Rh をアルミナに含浸した。Co および Rh は、得られる触媒粉に対してそれぞれ 5 質量% (金属換算) およ

び1質量% (金属換算) となるように含浸した。150℃で4時間乾燥後、500℃で1時間焼成を行い、5%Co-1%Rh担持アルミナ触媒粉を得た。次に、上記Co-Rh担持アルミナ粉、アルミナゾル、水を磁性ボールミルポットに入れ、2時間混合・粉砕してスラリー化した。該スラリーをハニカムに塗布、130℃で通風乾燥、400℃で1時間焼成し、触媒12を得た。なお触媒12は、200g/Lになるように塗布した。

#### 【0073】

##### 実施例8

ジニトロジアミン白金溶液 (8.5質量%) を硝酸ロジウム溶液 (13.8質量%) にした以外は、実施例3と同様にNiおよびRhをアルミナに含浸した。NiおよびRhは、得られる触媒粉に対してそれぞれ5質量% (金属換算) および1質量% (金属換算) となるように含浸した。150℃で4時間乾燥後、500℃で1時間焼成を行い、5%Ni-1%Rh担持アルミナ触媒粉を得た。次に、上記Ni-Rh担持アルミナ粉、アルミナゾル、水を磁性ボールミルポットに入れ、2時間混合・粉砕してスラリー化した。該スラリーをハニカムに塗布、130℃で通風乾燥、400℃で1時間焼成し、触媒13を得た。なお触媒13は、200g/Lになるように塗布した。

#### 【0074】

##### 実施例9

ジニトロジアミン白金溶液 (8.5質量%) を硝酸ロジウム溶液 (13.8質量%) にした以外は、実施例4と同様にMnおよびRhをアルミナに含浸した。MnおよびRhは、得られる触媒粉に対してそれぞれ5質量% (金属換算) および1質量% (金属換算) となるように含浸した。150℃で4時間乾燥後、500℃で1時間焼成を行い、5%Mn-1%Rh担持アルミナ触媒粉を得た。次に、上記Mn-Rh担持アルミナ粉、アルミナゾル、水を磁性ボールミルポットに入れ、2時間混合・粉砕してスラリー化した。該スラリーをハニカムに塗布、130℃で通風乾燥、400℃で1時間焼成し、触媒14を得た。なお触媒14は、200g/Lになるように塗布した。

#### 【0075】

## 実施例 10

ジニトロジアミン白金溶液（8.5質量%）を硝酸ロジウム溶液（13.8質量%）にした以外は、実施例5と同様にCuおよびRhをアルミナに含浸した。CuおよびRhは、得られる触媒粉に対してそれぞれ5質量%（金属換算）および1質量%（金属換算）となるように含浸した。150℃で4時間乾燥後、500℃で1時間焼成を行い、5%Cu-1%Rh担持アルミナ触媒粉を得た。次に、上記Cu-Rh担持アルミナ粉、アルミナゾル、水を磁性ボールミルポットに入れ、2時間混合・粉砕してスラリー化した。該スラリーをハニカムに塗布、130℃で通風乾燥、400℃で1時間焼成し、触媒15を得た。なお触媒15は、200g/Lになるように塗布した。

## 【0076】

## 実施例 11

硝酸ロジウム溶液（13.8質量%）を硝酸ルテニウム溶液（8.5質量%）にした以外は、実施例10と同様にCuおよびRuをアルミナに含浸した。CuおよびRuは、得られる触媒粉に対してそれぞれ5質量%（金属換算）および1質量%（金属換算）となるように含浸した。150℃で4時間乾燥後、500℃で1時間焼成を行い、5%Cu-1%Ru担持アルミナ触媒粉を得た。次に、上記Cu-Ru担持アルミナ粉、アルミナゾル、水を磁性ボールミルポットに入れ、2時間混合・粉砕してスラリー化した。該スラリーをハニカムに塗布、130℃で通風乾燥、400℃で1時間焼成し、触媒16を得た。なお触媒16は、200g/Lになるように塗布した。

## 【0077】

## 実施例 12

硝酸ロジウム溶液（13.8質量%）を硝酸パラジウム溶液（5.2質量%）にした以外は、実施例10と同様にCuおよびPdをアルミナに含浸した。CuおよびPdは、得られる触媒粉に対してそれぞれ5質量%（金属換算）および1質量%（金属換算）となるように含浸した。150℃で4時間乾燥後、500℃で1時間焼成を行い、5%Cu-1%Pd担持アルミナ触媒粉を得た。次に、上記Cu-Pd担持アルミナ粉、アルミナゾル、水を磁性ボールミルポットに入れ

、2時間混合・粉碎してスラリー化した。該スラリーをハニカムに塗布、130℃で通風乾燥、400℃で1時間焼成し、触媒17を得た。なお触媒17は、200g/Lになるように塗布した。

#### 【0078】

##### 実施例13

硝酸ロジウム溶液（13.8質量%）を酢酸ランタンにした以外は、実施例10と同様にCuおよびLaをアルミナに含浸した。CuおよびLaは、得られる触媒粉に対してそれぞれ5質量%（金属換算）および1質量%（金属換算）となるように含浸した。150℃で4時間乾燥後、500℃で1時間焼成を行い、5%Cu-1%La担持アルミナ触媒粉を得た。次に、上記Cu-La担持アルミナ粉、アルミナゾル、水を磁性ボールミルポットに入れ、2時間混合・粉碎してスラリー化した。該スラリーをハニカムに塗布、130℃で通風乾燥、400℃で1時間焼成し、触媒18を得た。なお触媒18は、200g/Lになるように塗布した。

#### 【0079】

##### 実施例14

酢酸ランタンを酢酸ネオジウムにした以外は、実施例13と同様にCuおよびNdをアルミナに含浸した。CuおよびNdは、得られる触媒粉に対してそれぞれ5質量%（金属換算）および1質量%（金属換算）となるように含浸した。150℃で4時間乾燥後、500℃で1時間焼成を行い、5%Cu-1%Nd担持アルミナ触媒粉を得た。次に、上記Cu-Nd担持アルミナ粉、アルミナゾル、水を磁性ボールミルポットに入れ、2時間混合・粉碎してスラリー化した。該スラリーをハニカムに塗布、130℃で通風乾燥、400℃で1時間焼成し、触媒19を得た。なお触媒19は、200g/Lになるように塗布した。

#### 【0080】

##### 実施例15

酢酸ランタンを硝酸セリウムにした以外は、実施例13と同様にCuおよびCeをアルミナに含浸した。CuおよびCeは、得られる触媒粉に対してそれぞれ5質量%（金属換算）および1質量%（金属換算）となるように含浸した。15



0℃で4時間乾燥後、500℃で1時間焼成を行い、5%Cu-1%Ce担持アルミナ触媒粉を得た。次に、上記Cu-Ce担持アルミナ粉、アルミナゾル、水を磁性ボールミルポットに入れ、2時間混合・粉砕してスラリー化した。該スラリーをハニカムに塗布、130℃で通風乾燥、400℃で1時間焼成し、触媒20を得た。なお触媒20は、200g/Lになるように塗布した。

#### 【0081】

##### 実施例16

酢酸ランタンを酢酸プラセオジウムにした以外は、実施例13と同様にCuおよびPrをアルミナに含浸した。CuおよびPrは、得られる触媒粉に対してそれぞれ5質量%（金属換算）および1質量%（金属換算）となるように含浸した。150℃で4時間乾燥後、500℃で1時間焼成を行い、5%Cu-1%Pr担持アルミナ触媒粉を得た。次に、上記Cu-Pr担持アルミナ粉、アルミナゾル、水を磁性ボールミルポットに入れ、2時間混合・粉砕してスラリー化した。該スラリーをハニカムに塗布、130℃で通風乾燥、400℃で1時間焼成し、触媒21を得た。なお触媒21は、200g/Lになるように塗布した。

#### 【0082】

##### 実施例17

Pt担持量を0.5質量%（金属換算）となるようにした以外は、実施例2と同様にしてCoおよびPtをアルミナに含浸し、5%Co-0.5%Pt担持アルミナ触媒粉を得た。次に、上記Co-Pt担持アルミナ粉、アルミナゾル、水を磁性ボールミルポットに入れ、2時間混合・粉砕してスラリー化した。該スラリーをハニカムに塗布、130℃で通風乾燥、400℃で1時間焼成し、触媒22を得た。なお触媒22は、200g/Lになるように塗布した。

#### 【0083】

##### 実施例18

Pt担持量を0.5質量%（金属換算）となるようにした以外は、実施例3と同様にしてNiおよびPtをアルミナに含浸し、5%Ni-0.5%Pt担持アルミナ触媒粉を得た。次に、上記Ni-Pt担持アルミナ粉、アルミナゾル、水を磁性ボールミルポットに入れ、2時間混合・粉砕してスラリー化した。該スラ

リーをハニカムに塗布、130℃で通風乾燥、400℃で1時間焼成し、触媒23を得た。なお触媒23は、200g/Lになるように塗布した。

#### 【0084】

##### 実施例19

Pt担持量を0.5質量%（金属換算）となるようにした以外は、実施例4と同様にしてCuおよびPtをアルミナに含浸し、5%Cu-0.5%Pt担持アルミナ触媒粉を得た。次に、上記Cu-Pt担持アルミナ粉、アルミナゾル、水を磁性ボールミルポットに入れ、2時間混合・粉碎してスラリー化した。該スラリーをハニカムに塗布、130℃で通風乾燥、400℃で1時間焼成し、触媒24を得た。なお触媒24は、200g/Lになるように塗布した。

#### 【0085】

##### 実施例20

Pt担持量を2質量%（金属換算）となるようにした以外は、実施例2と同様にしてCoおよびPtをアルミナに含浸し、5%Co-2%Pt担持アルミナ触媒粉を得た。次に、上記Co-Pt担持アルミナ粉、アルミナゾル、水を磁性ボールミルポットに入れ、2時間混合・粉碎してスラリー化した。該スラリーをハニカムに塗布、130℃で通風乾燥、400℃で1時間焼成し、触媒25を得た。なお触媒25は、100g/Lになるように塗布した。

#### 【0086】

##### 実施例21

Pt担持量を2質量%（金属換算）となるようにした以外は、実施例3と同様にしてNiおよびPtをアルミナに含浸し、5%Ni-2%Pt担持アルミナ触媒粉を得た。次に、上記Ni-Pt担持アルミナ粉、アルミナゾル、水を磁性ボールミルポットに入れ、2時間混合・粉碎してスラリー化した。該スラリーをハニカムに塗布、130℃で通風乾燥、400℃で1時間焼成し、触媒26を得た。なお触媒26は、100g/Lになるように塗布した。

#### 【0087】

##### 実施例22

Pt担持量を2質量%（金属換算）となるようにした以外は、実施例5と同様

にしてCuおよびPtをアルミナに含浸し、5%Cu-2%Pt担持アルミナ触媒粉を得た。次に、上記Cu-Pt担持アルミナ粉、アルミナゾル、水を磁性ボールミルポットに入れ、2時間混合・粉碎してスラリー化した。該スラリーをハニカムに塗布、130℃で通風乾燥、400℃で1時間焼成し、触媒27を得た。なお触媒27は、100g/Lになるように塗布した。

#### 【0088】

##### 実施例23

基材のアルミナをモルデナイトにした以外は、実施例2と同様にしてCoおよびPtをモルデナイトに含浸し、5%Co-1%Pt担持モルデナイト触媒粉を得た。次に、上記Co-Pt担持モルデナイト粉、シリカゾル、水を磁性ボールミルポットに入れ、2時間混合・粉碎してスラリー化した。該スラリーをハニカムに塗布、130℃で通風乾燥、400℃で1時間焼成し、触媒28を得た。なお触媒28は、200g/Lになるように塗布した。

#### 【0089】

##### 実施例24

基材のアルミナをZSM-5にした以外は、実施例2と同様にしてCoおよびPtをZSM-5に含浸し、5%Co-1%Pt担持ZSM-5触媒粉を得た。次に、上記Co-Pt担持ZSM-5粉、シリカゾル、水を磁性ボールミルポットに入れ、2時間混合・粉碎してスラリー化した。該スラリーをハニカムに塗布、130℃で通風乾燥、400℃で1時間焼成し、触媒29を得た。なお触媒29は、200g/Lになるように塗布した。

#### 【0090】

##### 実施例25

基材のアルミナをシリカにした以外は、実施例2と同様にしてCoおよびPtをシリカに含浸し、5%Co-1%Pt担持シリカ触媒粉を得た。次に、上記Co-Pt担持シリカ粉、シリカゾル、水を磁性ボールミルポットに入れ、2時間混合・粉碎してスラリー化した。該スラリーをハニカムに塗布、130℃で通風乾燥、400℃で1時間焼成し、触媒30を得た。なお触媒30は、200g/Lになるように塗布した。

## 【0091】

## 実施例 26

基材のアルミナをチタニアにした以外は、実施例 2 と同様にして Co および Pt をチタニアに含浸し、5% Co-1% Pt 担持チタニア触媒粉を得た。次に、上記 Co-Pt 担持チタニア粉、アルミナゾル、水を磁性ボールミルポットに入れ、2 時間混合・粉碎してスラリー化した。該スラリーをハニカムに塗布、130℃で通風乾燥、400℃で 1 時間焼成し、触媒 31 を得た。なお触媒 31 は、200 g/L になるように塗布した。

## 【0092】

## 実施例 27

基材のアルミナをジルコニアにした以外は、実施例 2 と同様にして Co および Pt をジルコニアに含浸し、5% Co-1% Pt 担持チタニア触媒粉を得た。次に、上記 Co-Pt 担持ジルコニア粉、アルミナゾル、水を磁性ボールミルポットに入れ、2 時間混合・粉碎してスラリー化した。該スラリーをハニカムに塗布、130℃で通風乾燥、400℃で 1 時間焼成し、触媒 32 を得た。なお触媒 32 は、200 g/L になるように塗布した。

## 【0093】

得られた触媒の一酸化炭素吸着量測定には、全自動触媒ガス吸着量測定装置（株式会社大倉理研製）を用いた。前処理として 400℃で 15 分間酸化処理を行い、続いてヘリウムガスでパージ後、400℃で 15 分還元処理を行い、ヘリウムガスパージを経て、一酸化炭素吸着量を 50℃で測定した。各触媒の一酸化炭素吸着量を表 1 にまとめた。

## 【0094】

また各触媒の評価は、モデルガスとして、 $H_2$ : 40%、 $CO_2$ : 14%、 $CO$ : 0.8%、 $O_2$ : 0.8%、 $H_2O$ : 27%、 $N_2$ の混合ガスを用いた。触媒に対して、前記モデルガスをドライガスベースでガス流量 ( $cm^3/h$ ) / 触媒体積 ( $cm^3$ ) が約  $100000 h^{-1}$  となるように供給し、反応温度を変化させて出口  $CO$  濃度を測定した。

## 【0095】

一酸化炭素吸着量が約  $0.4 \sim 3 \text{ mL} / \text{cat} \cdot \text{g}$  の触媒は、 $100 \sim 200$  °C で一酸化炭素濃度低減活性を示し、一酸化炭素吸着量が、約  $0.4 \text{ mL} / \text{cat} \cdot \text{g}$  以下の触媒は、 $200$  °C 以上で一酸化炭素濃度低減活性を示した。

【0096】

【表 1】

| 実施例 | 比較例 | 第一成分 | 第二成分 | 第二成分<br>含有量(質量%) | 触媒塗布量<br>(g/L) | 担体                             | CO吸着量<br>(mL/cat·g) |
|-----|-----|------|------|------------------|----------------|--------------------------------|---------------------|
|     | 1   | Fe   | -    | -                | 200            | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0                   |
|     | 2   | Co   | -    | -                | 200            | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0                   |
|     | 3   | Ni   | -    | -                | 200            | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.003               |
|     | 4   | Mn   | -    | -                | 200            | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0                   |
|     | 5   | Cu   | -    | -                | 200            | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.631               |
| 1   |     | Fe   | Pt   | 1                | 200            | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.232               |
| 2   |     | Co   | Pt   | 1                | 200            | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.406               |
| 3   |     | Ni   | Pt   | 1                | 200            | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1.009               |
| 4   |     | Mn   | Pt   | 1                | 200            | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.514               |
| 5   |     | Cu   | Pt   | 1                | 200            | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1.100               |
| 6   |     | Fe   | Rh   | 1                | 200            | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.354               |
| 7   |     | Co   | Rh   | 1                | 200            | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.463               |
| 8   |     | Ni   | Rh   | 1                | 200            | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 2.741               |
| 9   |     | Mn   | Rh   | 1                | 200            | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 2.611               |
| 10  |     | Cu   | Rh   | 1                | 200            | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 2.362               |
| 11  |     | Cu   | Ru   | 1                | 200            | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1.836               |
| 12  |     | Cu   | Pd   | 1                | 200            | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.963               |
| 13  |     | Cu   | La   | 1                | 200            | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.889               |
| 14  |     | Cu   | Nd   | 1                | 200            | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.912               |
| 15  |     | Cu   | Ce   | 1                | 200            | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.954               |
| 16  |     | Cu   | Pr   | 1                | 200            | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.902               |
| 17  |     | Co   | Pt   | 0.5              | 200            | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.248               |
| 18  |     | Ni   | Pt   | 0.5              | 200            | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.564               |
| 19  |     | Cu   | Pt   | 0.5              | 200            | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1.006               |
| 20  |     | Co   | Pt   | 2                | 100            | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.856               |
| 21  |     | Ni   | Pt   | 2                | 100            | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1.875               |
| 22  |     | Cu   | Pt   | 2                | 100            | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1.551               |
| 23  |     | Co   | Pt   | 1                | 200            | モルテナイト                         | 0.302               |
| 24  |     | Co   | Pt   | 1                | 200            | ZSM-5                          | 0.287               |
| 25  |     | Co   | Pt   | 1                | 200            | SiO <sub>2</sub>               | 0.245               |
| 26  |     | Co   | Pt   | 1                | 200            | TiO <sub>2</sub>               | 0.232               |
| 27  |     | Co   | Pt   | 1                | 200            | ZrO <sub>2</sub>               | 0.189               |

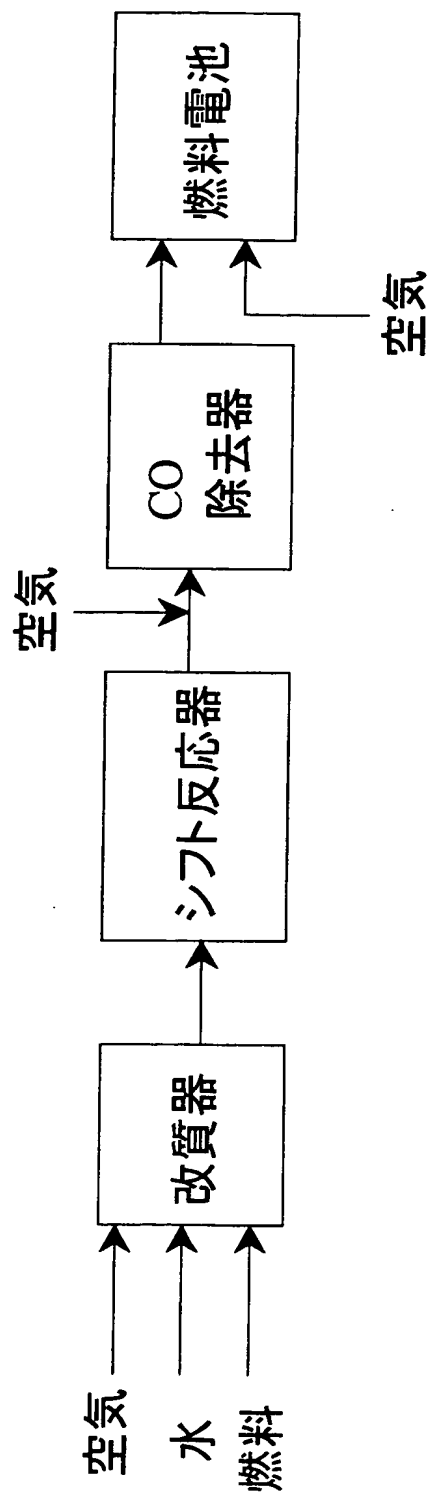
【図面の簡単な説明】

【図 1】 固体高分子燃料電池用改質システムの概要を示した図である。

【書類名】

図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 水素、一酸化炭素および酸素を含む混合ガスの一酸化炭素濃度を、車載可能な条件で低減する方法を提供する。具体的には、低コストで、高SV、高温条件下でも一酸化炭素濃度を低減することができる一酸化炭素濃度低減方法を提供する。

【解決手段】 水素、一酸化炭素および酸素を含む混合ガスの一酸化炭素濃度低減方法であって、  
遷移金属元素を有し、一酸化炭素吸着量を  $0.1 \sim 3 \text{ mL} / \text{cat} \cdot \text{g}$  に調整した一酸化炭素濃度低減触媒を配置した一酸化炭素除去装置に、  
空間速度 (SV) :  $15000 \sim 300000 \text{ h}^{-1}$ 、温度 :  $100 \sim 300^\circ\text{C}$  で該混合ガスを供給することを特徴とする、一酸化炭素濃度低減方法である。該方法によれば、触媒への一酸化炭素吸着量を調整することにより、低コストで、高SV、高温条件下においても一酸化炭素濃度の効率的な低減が可能である。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 0 3 2 7 9 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 3 9 9 7 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 3 1 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地

氏 名

日産自動車株式会社